
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$

© 2019 г. Л. В. Морозова^{1, *}, И. А. Дроздова¹, М. В. Калинина¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

*e-mail: morozova_l_v@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.18 г.

После доработки 15.04.19 г.

Принята к публикации 06.06.19 г.

Методом совместной кристаллизации растворов азотнокислых солей синтезированы порошки-прекурсоры тетрагонального твердого раствора на основе частично стабилизированного диоксида циркония ($t-ZrO_2$) и алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$), из которых при температуре 1400°C получены нанокристаллические (<100 нм) композиционные материалы в системе $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$ с открытой пористостью <3%. Исследованы структура, физико-механические свойства и термическая стойкость нанокомпозитов. Установлено, что введение $MgAl_2O_4$ в матрицу твердого раствора $t-ZrO_2$ повышает термостойкость керамики в условиях термоциклирования (20–1000°C). Изучено влияние процесса термоциклирования на фазовый состав, твердость и прочность на изгиб керамики в системе $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$.

Ключевые слова: диоксид циркония, алюмомагниевого шпинель, наноразмерные порошки, нанокомпозиты, фазовый состав, прочность на изгиб, термическая стойкость

DOI: 10.1134/S0132665119050093

ВВЕДЕНИЕ

Важным направлением в современных технологиях получения новых материалов является создание керамики из наноразмерных порошков, при этом особые усилия направлены на сохранение возможно меньшего размера зерна в конечном продукте. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке нанокристаллических (размер зерна ≤ 100 нм) композиционных материалов из тугоплавких оксидов и соединений. Керамика на основе диоксида циркония, частично стабилизированного в тетрагональной модификации оксидом иттрия, по праву считается одним из наиболее перспективных материалов, благодаря высоким значениям таких параметров как огнеупорность, прочность, твердость, трещиностойкость, износостойкость, инертность к воздействию различных химически агрессивных сред, сочетание которых обуславливает возможность применения данной керамики во многих областях техники, например в машиностроение, энергетике, металлургии [1]. Однако, керамика из стабилизированного ZrO_2 имеет невысокую стойкость к термическому удару, что может снижать эффективную работу материалов в условиях резкой смены температуры и при постоянных термических нагрузках. Поэтому для повышения термической стойкости керамики, где базовым компонентом является диоксид циркония, предлагается вводить добавку $MgAl_2O_4$, поскольку алюмомагниевого шпинель обладает

хорошей термостойкостью в условиях больших перепадов температур [2, 3]. Авторами работ [3–5] получены композиционные материалы на основе системы ZrO_2 – $MgAl_2O_4$, но при этом температура спекания керамики составляла $\geq 1500^\circ C$, а вопрос о формировании однородной мелкозернистой структуры в конечном продукте даже не рассматривался.

Важным звеном при создании мелкозернистых керамических материалов является технологический аспект. В связи с этим актуальной задачей становится разработка оптимальных методов синтеза порошков-прекурсоров с высокой степенью гомогенности, заданной кристаллической структурой и размером частиц в нанометровом диапазоне, из которых в дальнейшем будут формироваться керамические композиции. Порошки с такими характеристиками, как правило, получают низкотемпературными (200 – $800^\circ C$) жидкофазными методами синтеза. Целесообразность применения низкотемпературных процессов для получения нанопорошков обусловлено необходимостью создать оптимальные условия для спекания мелкозернистых керамических материалов при температурах 1300 – $1400^\circ C$, а также снизить энергетические затраты.

Цель работы – синтезировать высокодисперсные (≤ 20 нм) порошки-прекурсоры твердого раствора частично стабилизированного диоксида циркония и $MgAl_2O_4$ и получить наноконкомпозиты в системе $ZrO_2(Y_2O_3)$ – $MgAl_2O_4$. Изучить влияние количества алюмомагниевого шпинели на спекание и свойства керамики на основе t - ZrO_2 . Исследовать изменения фазового состава керамических материалов и механических характеристик в процессе термоциклирования в интервале температур 20 – $1000^\circ C$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр “Дрон-3”) применяли для идентификации фаз в синтезированных образцах (картотека порошковых PDF-2). Средний размер кристаллитов в порошках и зерен в спеченной керамике рассчитывали из уширения дифракционных максимумов по формуле Селякова–Шеррера: $d = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$ (λ – длина волны CuK_α , β – полуширина дифракционного пика, θ – угол дифракционного рассеяния Брегга) [6]. Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) использовали для определения площади удельной поверхности порошков ($S_{уд}$) (анализатор сорбции газов Quantachrom Nova 1200e). Дифференциальный термический анализ (ДТА, дериватограф Q-1000 фирмы МОМ) проводили на воздухе в интервале температур 20 – $1000^\circ C$ (скорость нагрева $10^\circ C/мин$) для изучения процессов термолитиза кристаллогидратов. Термическая обработка порошков использовалась для изучения процессов фазообразования и спекания в диапазоне температур 100 – $1400^\circ C$ (электрическая печь фирмы Nabertherm, силитовая печь с SiC-нагревателями). Метод электронной микроскопии применяли для исследования микроструктуры спеченной керамики (электронный микроскоп ЭМ-125 с $U_{уск} = 75$ кВ). Методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде определяли открытую пористость керамических образцов [7]. Измерение микротвердости керамических образцов (H_v) проводили по методу Викерса при помощи микротвердомера ПМТ-3М [8]. Определение предела прочности керамики при статическом изгибе ($\sigma_{изг.}$) осуществляли на гидравлическом прессе открытого типа П 6334А [9]. Коэффициент линейного расширения (ТКЛР) керамики измеряли на dilatометре [10]. Определение термической стойкости выполняли по методике [11].

Синтез нанокристаллических порошков t - ZrO_2 и $MgAl_2O_4$. Для синтеза алюмомагниевого шпинели был выбран метод совместной кристаллизации растворов солей, суть которого заключается в смешении водных растворов солей с последующим выделени-

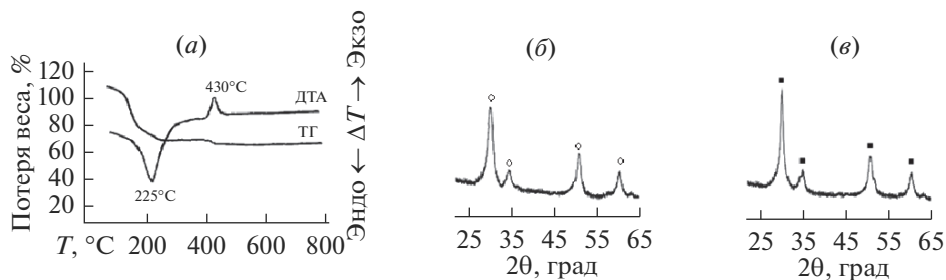


Рис. 1. Термограмма кристаллогидрата $ZrO(NO_3)_2 \cdot Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (а) и дифрактограммы твердых растворов c' - ZrO_2 (450°C) (б) и t - ZrO_2 (700°C) (в).

ем смеси в твердом виде. Этот метод, благодаря высокой степени гомогенизации, позволяет свести к минимуму роль высокотемпературной диффузии и тем самым снизить температуру синтеза и спекания керамики. В качестве исходных реагентов использовали соли $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, из которых были приготовлены растворы солей (концентрация ~ 0.5 М). Полученные растворы смешивали в таких соотношениях, чтобы получить в конечном итоге тетрагональный твердый раствор диоксида циркония с 3 мол. % Y_2O_3 ($ZrO_2 : Y_2O_3 = 97 : 3$) и соединение $MgAl_2O_4$ ($Al_2O_3 : MgO = 1 : 1$). Для снижения степени агломерации в исходные растворы солей добавляли раствор поливинилового спирта (концентрация $\sim 4\%$). Технологические особенности метода совместной кристаллизации подробно описаны в работах [12, 13]. Полученные кристаллогидраты $ZrO(NO_3)_2 \cdot Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ термообработывали при 100–120°C в течение 1 ч для их частичной дегидратации.

Термическое разложение кристаллогидратов изучали методом дифференциального термического анализа. Термолиз $ZrO(NO_3)_2 \cdot Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ начинается с его дегидратации (эндотермический эффект на кривой ДТА) в интервале температур 100–300°C, рис. 1а, которая протекает параллельно с процессами разложения азотнокислых солей циркония и иттрия. При 430°C (экзотермический эффект на кривой ДТА) происходит кристаллизация твердого раствора ZrO_2 в метастабильной кубической структуре (c' - ZrO_2), рис. 1б. Повышение температуры до 700°C приводит к образованию метастабильного тетрагонального твердого раствора (t - ZrO_2) в результате фазового перехода c' - $ZrO_2 \rightarrow t$ - ZrO_2 , о чем свидетельствует расщепление дифракционных максимумов на дифрактограмме при $2\theta \sim 35$ и 51 град., рис. 1в.

При термическом разложении $Al(NO_3)_3 \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ на кривой ДТА фиксируются два эндотермических эффекта в интервале температур 100–400°C, соответствующие дегидратации кристаллогидрата и разложению азотнокислых солей алюминия и магния, рис. 2а. Отсутствие экзотермического эффекта на кривой ДТА, характеризующего кристаллизацию $MgAl_2O_4$, вероятно, связано с тем, что процессы дегидратации и разложения кристаллогидрата $Al(NO_3)_3 \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ в данном случае, а также образование соединения шпинели происходят одновременно при температурах $< 400^\circ C$. По данным РФА, начальная стадия образования $MgAl_2O_4$ наблюдается уже при 350°C, а при 500°C на дифрактограмме регистрируются все основные пики шпинели, рис. 2б.

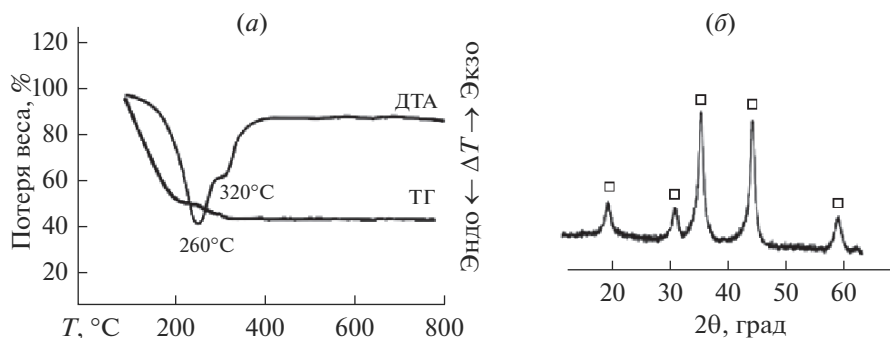


Рис. 2. Термограмма кристаллогидрата $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и дифрактограмма MgAl_2O_4 (500°C) (б).

Получение композиций в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{—MgAl}_2\text{O}_4$. Приготовлено 3 состава композиционных материалов на основе $t\text{-ZrO}_2$ с различными добавками MgAl_2O_4 равными 5, 10 и 15 мас. %, табл. 1. Введение большего количества алюмомагниевого шпинели (>20 мас. %) в матрицу диоксида циркония не целесообразно, так как в этом случае будет происходить значительное снижение прочности керамики в системе $\text{ZrO}_2\text{—MgAl}_2\text{O}_4$ [3, 5]. Перемешивание синтезированных порошков $t\text{-ZrO}_2$ и MgAl_2O_4 осуществляли в режиме сухого помола в планетарной мельнице фирмы “Fritch” с футеровкой и мелющими шарами, выполненными из диоксид-циркониевой керамики, частично стабилизированной Y_2O_3 ; продолжительность процесса составляла 30 мин. Механическая обработка позволяет достичь равномерного распределения компонентов в смеси, увеличивает дисперсность порошков и создает дополнительные структурные дефекты за счет механохимического активирования, что в дальнейшем интенсифицирует процесс спекания и способствует получению керамики с высокой плотностью [14, 15]. По результатам РФА в механоактивированных порошках наблюдается снижение интенсивностей дифракционных пиков $t\text{-ZrO}_2$ и MgAl_2O_4 , также фиксируется их некоторая размытость, рис. 3, вероятно, это связано с тем, что в процессе механохимического активирования происходит частичный переход фаз диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели в аморфное состояние. Методом БЭТ определена площадь удельной поверхности порошков составов ZAM–1, ZAM–2 и ZAM–3, табл. 1, значения которой свидетельствуют о достаточно высокой дисперсности механоактивированных порошков.

Для исследования изменения размера кристаллитов тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{—MgAl}_2\text{O}_4$ при термообра-

Таблица 1. Состав композиционных материалов в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{—MgAl}_2\text{O}_4$ и площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд.}}$) механоактивированных смесей порошков-прекурсоров

Химический состав керамики	Условное обозначение состава	$S_{\text{уд.}}$ после МА, м/г ²
$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + 5 \text{ мас.}\% \text{ MgAl}_2\text{O}_4$	ZAM–1	138
$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + 10 \text{ мас.}\% \text{ MgAl}_2\text{O}_4$	ZAM–2	142
$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) + 15 \text{ мас.}\% \text{ MgAl}_2\text{O}_4$	ZAM–3	140

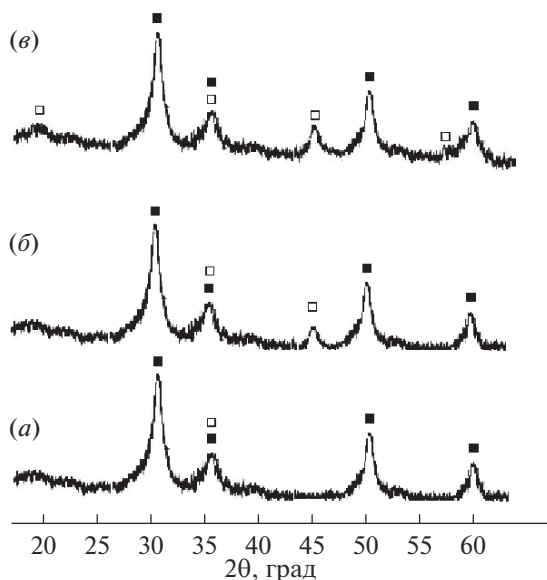


Рис. 3. Дифрактограммы смесей порошков после МА: состав ZAM-1 (а), состав ZAM-2 (б), состав ZAM-3 (в). Обозначения: ■ – фаза $t\text{-ZrO}_2$, □ – фаза MgAl_2O_4 .

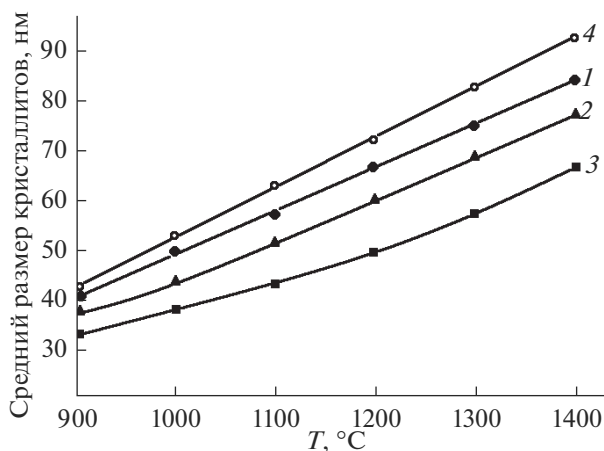


Рис. 4. Изменение среднего размера кристаллитов фазы $t\text{-ZrO}_2$ в МА-порошках при различном содержании фазы MgAl_2O_4 . 1 – состав ZAM-1, 2 – состав ZAM-2, 3 – состав ZAM-3, 4 – твердый раствор $t\text{-ZrO}_2$ (для сравнения).

ботке механоактивированные порошки обжигали в интервале температур 900–1400°C. На основании данных, полученных с помощью РФА, по формуле Селякова–Шеррера проведен расчет среднего размера кристаллитов фазы $t\text{-ZrO}_2$, установлено, что алюмомагниева шпинель снижает скорость роста кристаллитов твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$, рис. 4, что делает возможным получение нанокомпозитов в данной системе.

Таблица 2. Свойства керамики на основе системы $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$, спеченной при $1400^\circ C$ (2 ч)

Состав керамики (условное обозначение)	ZAM-1	ZAM-2	ZAM-3
Фазовый состав керамики	$t-ZrO_2 + MgAl_2O_4$ (следы)	$t-ZrO_2 + MgAl_2O_4$	$t-ZrO_2 + MgAl_2O_4$
Открытая пористость, %	4.3	2.8	1.2
Средний размер зерна фазы $t-ZrO_2$, нм (по данным РФА)	98	82	65
Средний размер зерна фазы $MgAl_2O_4$ (по данным РФА)	—	52	40
ТКЛР, $10^{-6} K^{-1}$	9.8	9.5	9.1
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	14	13.5	13
Предел прочности на изгиб, МПа	855	830	800

Активированные порошки составов ZAM-1, ZAM-2 и ZAM-3 компактировали в виде таблеток ($\varnothing 20 \times 8$ мм) и брусков ($40 \times 6 \times 5$ мм) методом холодного одноосного прессования под давлением 200 МПа на ручном гидравлическом прессе ПГР-400. Образцы обжигали при температуре $1400^\circ C$, скорость нагревания составляла $\sim 350-400^\circ C/ч$, продолжительность изотермической выдержки – 2 ч. Достаточно высокая скорость нагрева была выбрана для замедления скорости роста зерен керамики в процессе спекания. Спеченные образцы после обжига сразу вынимали из печи, это связано с тем, что закалка оксидной керамики приводит к достижению более высокой плотности, чем охлаждение их вместе печью, поскольку при быстром охлаждении керамики возникает обжимающее действие наружных слоев материала [16]. Для спекания образцов в системе $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$ была выбрана температура $1400^\circ C$, поскольку при повышении температуры до $1500^\circ C$ возникает эффект “высокотемпературного разуплотнения” твердых растворов на основе диоксида циркония, в результате которого увеличивается открытая пористость керамики до 6–8% [16, 17].

Средний размер зерен в спеченных композитах составов ZAM-1, ZAM-2 и ZAM-3 не превышает 100 нм, табл. 2. По данным РФА все образцы имеют двухфазную структуру, рис. 5, соотношение фаз $t-ZrO_2$ и $MgAl_2O_4$ определяется количественным содержанием исходных компонентов. Выявлено влияние количества фазы $MgAl_2O_4$ в матрице $t-ZrO_2$ на процесс рекристаллизации зерен тетрагональной фазы диоксида циркония. Увеличение содержания алюмомагниевого шпинели до 15 мас. % позволяет получить наименьший размер зерен в керамике (~ 65 нм), что можно объяснить протеканием наиболее активного процесса взаимного сдерживания роста зерен фаз $t-ZrO_2$ и $MgAl_2O_4$ [3].

Исследование микроструктуры образца ZAM-3 после спекания при $1400^\circ C$, рис. 6, показало, что керамика является высокоплотной с четкой формой зерен обеих фаз; размер зерен фазы $t-ZrO_2$ составляет ~ 65 нм, размер зерна фазы $MgAl_2O_4$ не превышает 40 нм. Исходя из микрофотографии, можно утверждать, что зерна фазы $MgAl_2O_4$ располагаются по границам зерен основной фазы $t-ZrO_2$, способствуя сдерживанию их активного роста. Определены некоторые физико-химические и механические свойства керамики составов ZAM-1, ZAM-2 и ZAM-3, табл. 2.

Одним из качественных показателей, определяющих возможность применения керамических материалов в высокотемпературных областях техники, является термическая стойкость. Под термической стойкостью (сопротивление термическому удару)

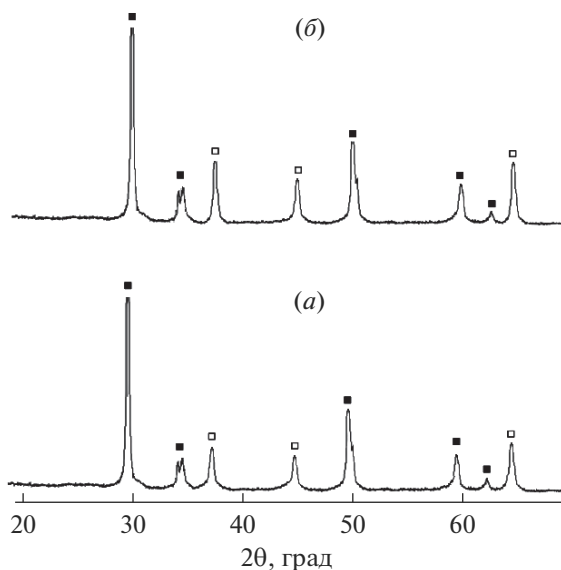


Рис. 5. Дифрактограммы образцов в системе $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$ после обжига при $1400^\circ C$ (2 ч): состав ZAM-2 (a), состав ZAM-3 (б).

Обозначения: ■ – фаза *t*-ZrO₂, □ – фаза MgAl₂O₄.

понимается способность материала выдерживать определенное количество циклов резких тепловых изменений без разрушения.

На первый взгляд, для оценки термостойкости при разработке огнеупорной керамики наиболее приемлемым может оказаться метод термоциклов до растрескивания образцов [18]. Однако, число термоциклов для действительно термостойких материа-

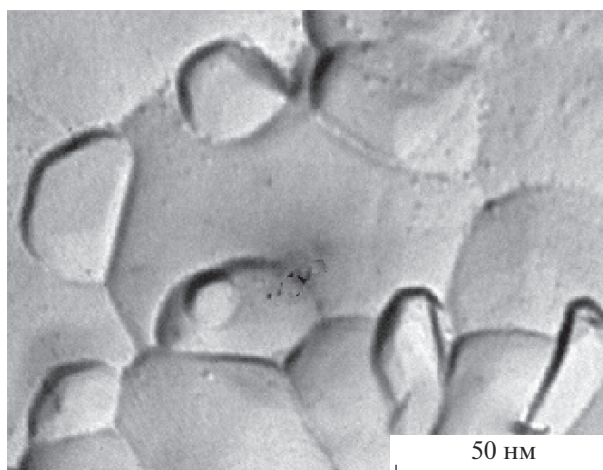


Рис. 6. Микроструктура образца состава ZAM-3, спеченного при $1400^\circ C$ (2 ч).

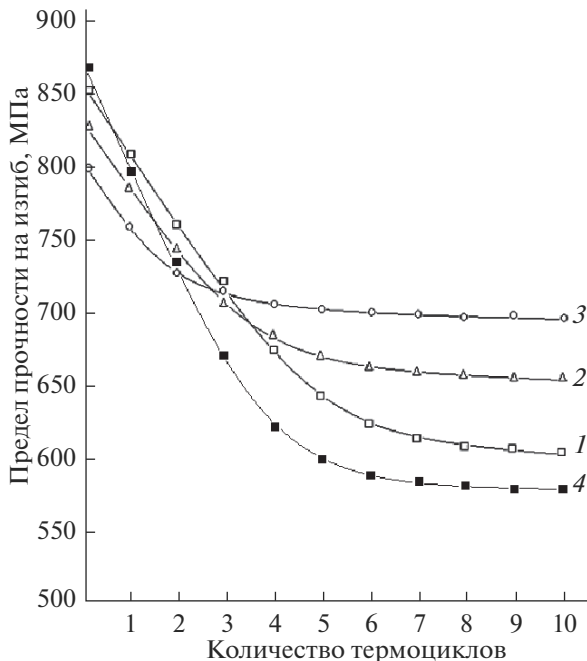


Рис. 7. Изменение прочности на изгиб образцов в системе $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$ в процессе термоциклирования (20–1000°C). 1 – состав ZAM–1, 2 – состав ZAM–2, 3 – состав ZAM–3, 4 – $t-ZrO_2$ (для сравнения).

лов может оказаться приближающимся к 1000, что делает их испытания очень трудоемкими. Поэтому для оценки термической стойкости керамических материалов часто используют метод потери прочности на изгиб после некоторого количества термоциклов, который считается достаточно гибким и позволяет получать информацию о закономерностях теплового разрушения. Авторами работы [19] на основании проведенных исследований даны рекомендации оценивать термическую стойкость керамических материалов по показателю, соответствующему пределу прочности при изгибе после 5–7 термоциклов нагрев–охлаждение. Предлагаемая методика достаточно близко моделирует реальные условия службы керамических изделий и позволяет при минимальных затратах на проведение эксперимента получать их объективную характеристику.

Исследования термической стойкости керамических композиций в системе $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$ проводились на образцах в виде брусков, спеченных при температуре 1400°C. Согласно полученным результатам, табл. 2, наибольшей прочностью на изгиб обладает образец состава ZAM–1, а наименьшей – образец состава ZAM–3. Термоударные нагрузки осуществляли охлаждением керамики на воздухе от температуры 1000 до 20°C. Температура 1000°C достаточно высока для создания значительных напряжений при теплосмене и в то же время в большинстве керамических материалов еще не возникает пластических деформаций, способствующих снятию термических напряжений в результате рассеивания части тепловой энергии [18, 19].

Прочность на изгиб образцов в системе $ZrO_2(Y_2O_3)-MgAl_2O_4$ измеряли после каждого из 10 термоциклов, результаты представлены на рис. 7. Изменение величины $\sigma_{изг}$ для всех образцов носит общий характер, а именно: после трех–пяти термоциклов (в

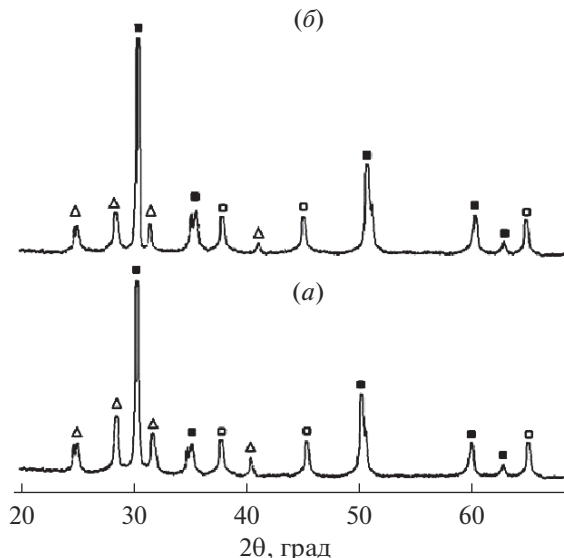


Рис. 8. Дифрактограммы образца состава ZAM–1 после 10 термоциклов (20–1000°C): поверхностный слой образца (а), объем образца (б).

Обозначения: ■ – фаза $t\text{-ZrO}_2$, □ – фаза MgAl_2O_4 , Δ – фаза $m\text{-ZrO}_2$.

зависимости от состава образца) отмечается основное падение величины прочности на изгиб. Образец ZAM–3 показал наилучшую стойкость к циклическим термоударным воздействиям, хотя его первоначальное значение $\sigma_{\text{изг.}}$ было меньше, чем у образцов ZAM–1 и ZAM–2. После четырех термоциклов величина прочности на изгиб у образца ZAM–3 (рис. 7, кривая 3), достигает практически постоянного значения (700 МПа), которое является достаточно высоким по сравнению с величинами $\sigma_{\text{изг.}}$ для керамических материалов в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$, приведенными в работе [3]. После 10 термоциклов величина прочности на изгиб у образцов ZAM–1, ZAM–2 и ZAM–3 уменьшается на 30, 20 и 12% соответственно (рис. 7, кривые 1–3). Для образца, содержащего только $t\text{-ZrO}_2$, уменьшение $\sigma_{\text{изг.}}$ составляет 33%. Очевидна рациональность введения MgAl_2O_4 в матрицу твердого раствора диоксида циркония для получения более высокой термической стабильности нанокompозитов в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$.

Анализируя данные рентгенофазового анализа после 10 термоциклов, можно отметить изменения фазового состава образцов ZAM–1, ZAM–2 и ZAM–3 (рис. 8, 9). Во всех исследуемых образцах происходит полиморфный переход фазы $t\text{-ZrO}_2$ в моноклинную фазу диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$), причем наиболее активно переход $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ осуществляется в поверхностных слоях образцов, о чем свидетельствует образование наибольшего количества фазы $m\text{-ZrO}_2$. Данный факт можно объяснить тем, что температура поверхностного слоя выше температуры в объемной части образца, это вызывает более активный рост зерен на поверхности, способствующий инициированию перехода $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ [20, 21] и образованию моноклинной фазы диоксида циркония. Дестабилизация тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ вызывает увеличение объема зерен фазы $t\text{-ZrO}_2$ на 4–5%

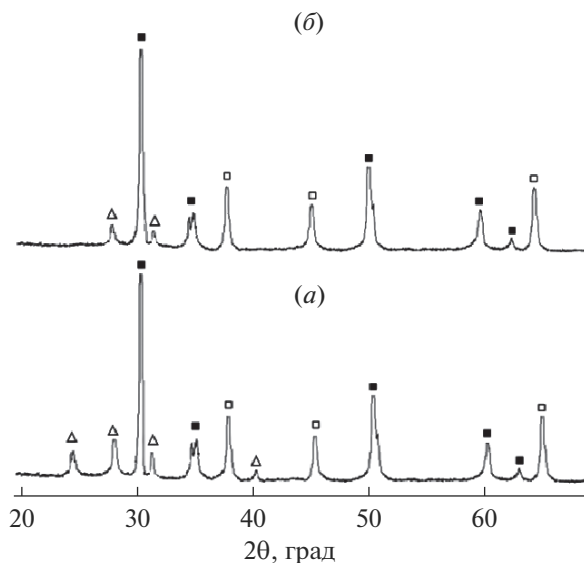


Рис. 9. Дифрактограммы образца состава ZAM–3 после 10 термоциклов (20–1000°C): поверхностный слой образца (а), объем образца (б).

Обозначения: ■ – фаза $t\text{-ZrO}_2$, □ – фаза MgAl_2O_4 , Δ – фаза $m\text{-ZrO}_2$.

[22, 23], что приводит и к росту размера зерен; в случае образца ZAM–1 даже наблюдается выход величины размера зерна за рамки нанометрового диапазона. Также следует отметить, что образец состава ZAM–3, имеющий наименьшую открытую пористость (1.2%), является более устойчивым к фазовому переходу $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, рис. 9, который протекает в основном на поверхности образца, практически не затрагивая его объемную часть. В табл. 3 приведены некоторые свойства керамики в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ после проведения 10 термоциклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена технологическая схема получения плотных мелкозернистых нанокompозитов в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$, включающая синтез порошков твердого рас-

Таблица 3. Свойства спеченной керамики (1400°C, 2 ч) на основе системы $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ после 10 термоциклов (20–1000°C)

Состав керамики (условное обозначение)	ZAM–1	ZAM–2	ZAM–3
Фазовый состав керамики	$t\text{-ZrO}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ $m\text{-ZrO}_2$	$t\text{-ZrO}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ $m\text{-ZrO}_2$	$t\text{-ZrO}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ $m\text{-ZrO}_2$
Открытая пористость, %	8.1	4.7	2.1
Средний размер зерна фазы $t\text{-ZrO}_2$, нм (по данным РФА)	125	98	83
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	12.9	12.7	12.5
Предел прочности на изгиб, МПа	610	665	700

твора $t\text{-ZrO}_2$ и MgAl_2O_4 методом совместной кристаллизации, их механохимическое активирование и последующее спекание при температуре 1400°C (2 ч).

Установлено влияние алюмомагниевого шпинели на процесс рекристаллизации зерен фазы $t\text{-ZrO}_2$. Введение в тетрагональный твердый раствор диоксида циркония 5, 10 и 15 мас. % MgAl_2O_4 позволяет получить высокоплотную керамику на основе $t\text{-ZrO}_2$ в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ с размером зерен 65–98 нм, микротвердостью 13–14 ГПа и прочностью на изгиб 800–855 МПа.

Осуществлена оценка термостойкости образцов на основе $t\text{-ZrO}_2$ с различным содержанием MgAl_2O_4 . Выявлено, что присутствие фазы алюмомагниевого шпинели в матрице твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ снижает величину прочности на изгиб керамики при термоциклировании в режиме 20–1000–20 $^\circ\text{C}$ на 12–30% в зависимости от состава нанокompозита.

Проведенные исследования можно использовать как технологическую основу для получения высокоплотной термически стойкой нанокерамики из частично стабилизированного диоксида циркония в системе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ при создании материалов различного конструкционного и функционального назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И. Современная оксидная керамика и области ее применения // Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 3–13.
2. Syarif D.G., Hidayanti S., Mulyani R.H., Soepriyanto S. Characteristics of ZrO_2 Added – MgAl_2O_4 Ceramics for Matrix Nuclear Fuel (IMF) // Indonesian J. Nuclear Science and Technology. 2011. V. XII. № 1. P. 9–16.
3. Дейнега Г.И., Попова Н.А., Лукин Е.С. Исследование влияния добавки алюмомагнезиальной шпинели на спекание и свойства керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. № 7. С. 34–35.
4. Lodha R., Ghosh A., Mukherjee B., Agrawa G. Zirconia–Magnesium Aluminate Spinel Composite // American Ceramic Society Bulletin. 2006. V. 85. № 7. P. 9201–9204.
5. Zaidan S.A., Majeed S.M. Effect of MgAl_2O_4 Particles on Characterization of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ System // Eng. & Tech. Journal. 2015. V. 33. Part (B). № 4. P. 621–630.
6. Гусев А.И. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
7. Межгосударственный стандарт ГОСТ 2409–2014.
8. Национальный стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 8.747–2011.
9. Межгосударственный стандарт ГОСТ 473.8–81.
10. Национальный стандарт Российской Федерации ГОСТ 52542–2006.
11. Межгосударственный стандарт ГОСТ 10978–2014.
12. Морозова Л.В., Калинина М.В., Хамова Т.В., Васильева Е.А., Шилова О.А. Пористая керамика на основе системы $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--Al}_2\text{O}_3$ для фильтрационных мембран // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 4. С. 557–564.
13. Morozova L.V., Kalinina M.V., Drozdova I.A., Polyakova I.G., Shilova O.A. Synthesis and Investigation of Nanoceramics Class of Spinel // Glass Physics and Chemistry. 2015. V. 41. № 6. P. 650–655.
14. Болдырев В.В. Механохимические методы активации неорганических веществ // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1988. Т. 33. № 4. С. 14–23.
15. Авакумов Е.Г. Механические методы активирования химических процессов. Новосибирск: Наука. 1986. С. 48–59.
16. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В., Лопато Л.М. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. 1995. № 5–6. С. 43–56.
17. Морозова Л.В., Калинина М.В., Панова Т.И., Попов В.П., Дроздова И.А., Шилова О.А. Синтез и исследование твердых растворов на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ (CeO_2) // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. № 5. С. 522–530.

18. Гогоци Г.А., Кушнеренко А.М., Крюкова О.Н. Исследование огнеупорной керамики при термомоударных нагрузениях // Проблемы прочности. 1977. № 6. С. 69–73.
19. Андрианов Н.Т., Собко Р.М., Дягилец С.М. Определение термостойкости керамики // Стекло и керамика. 1999. № 7. С. 24–26.
20. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 3. P. 461–487.
21. Gyngazov S.A., Frangul'yan T.S., Vasil'yev I.P. On the issue of determination of phase composition in bulk zirconia ceramics // Systems. Methods. Technologies. 2013. V. 18. № 2. P. 102–105.
22. Deville S., Guenin G., Chevalier J. Martensitic transformation in zirconia part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief // J. Acta Mater. 2004. V. 52. № 19. P. 5697–5707.
23. Deville S., Guenin G., Chevalier J. Martensitic transformation in zirconia part II. Martensite growth // J. Acta Mater. 2004. V. 52. № 19. P. 5709–5721.